

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06032975
PUBLICATION DATE : 08-02-94

APPLICATION DATE : 14-07-92
APPLICATION NUMBER : 04187097

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : OZEKI TOSHIAKI;

INT.CL. : C08L 71/12 C08L 51/04

TITLE : POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a resin compsn. excellent in low-temp. impact resistance and thermal stability and useful as a molding material by compounding a polyphenylene ether resin with a specified amt. of a specific high-impact styrene resin component.

CONSTITUTION: 10-90 pts.wt. polyphenylene ether resin [e.g. poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether], 90-10 pts.wt. high-impact styrene resin component, and 0-20 pts.wt. block copolymer as an optional component are compounded. The styrenic resin component comprises a high-impact styrenic resin which contains a conjugated diene rubber having a 1,2-vinyl bond content of 5wt.% or lower and a cis-1,4-bond content of 90wt.% or higher (e.g. a resin obtd. by polymerizing styrene in the presence of a hydrogenated polybutadiene) and a partially hydrogenated conjugated diene rubber which is obtd. by hydrogenating 5-70wt.% of all the double bonds of a conjugated diene rubber and has a 1,2-vinyl bond content of 3wt.% or lower and a cis-1,4-bond content of 30wt.% or higher (e.g. polybutadiene) in a wt. ratio of the high-impact styrenic resin to the partially hydrogenated conjugated diene rubber of 0.2-5.0.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-32975

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P	9167-4 J		
51/04	L K Y	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)

(21) 出願番号	特願平4-187097	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)7月14日	(72) 発明者	堀尾 光宏 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	大関 寿朗 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (a) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～90重量部 (b) 耐衝撃性スチレン系樹脂であつて、下記(b-1)/(b-2)の割合が、0.2～5.0重量比である樹脂 90～10重量部、(b-1)は、1,2-ビニル結合が5重量%以下でシス-1,4結合量が90重量%以上である共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂、(b-2)は、共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち5～70重量%が水添され、かつ、水添後の1,2-ビニル結合が3重量%以下、1,4結合量が30重量%以上である部分水添共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂。さらに必要により、(c)ブロック共重合体 0～20重量部、よりなる樹脂組成物。

【効果】 低温における耐衝撃性と熱安定性のバランスの良い樹脂組成物が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリフェニレンエーテル系樹脂
10～90重量部

(b) 耐衝撃性スチレン系樹脂であって、下記(b-1) / (b-2)の割合が、0.2～5.0重量比である樹脂、90～10重量部、(b-1)は、1,2-ビニル結合が5重量%以下でシス-1,4結合量が90重量%以上である共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂、(b-2)は、共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち5～70重量%が水添され、かつ、水添後の1,2-ビニル結合が3重量%以下、1,4結合量が30重量%以上である部分水添共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂。さらに必要により、

(c) ブロック共重合体 0～20重量部、
よりなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた低温時の耐衝撃性と熱安定性を合せ持つポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル樹脂は耐熱性、電気特性、耐酸、耐アルカリ性等に優れ、しかも低比重、低吸水性である等の優れた特性を有する樹脂であるが、一方流動性が低いため溶融成形加工が難しく、且つ、衝撃強度が低いという欠点を有している。これらの欠点を同時に改良するためにポリブタジエンを用いた耐衝撃性ポリスチレンを配合する技術が開発され、米国特許3383435号明細書に開示されている。またこれとは別にマイクロ構造を特定したポリブタジエンを用いた耐衝撃性ポリスチレンを配合する技術も特公昭54-20537号公報に開示されている。該特公昭の技術はポリブタジエンの全マイクロ構造中の1,4-シス結合及びビニル基の含有量が各々50重量%以上及び10重量%以下であることを特徴としている。しかし、これらの技術では、マイクロ構造の如何に係わらず二重結合の持つ化学的不安定さに基づく酸化劣化等による物性変化の度合いに極端な違いは無く、溶融成形、熱暴露或いは光暴露等による物性の低下を回避する事は非常に困難であった。

【0003】一方、二重結合を殆ど含まない水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体で補強する技術が、例えば、特公昭50-71742号公報に開示されているが、この技術でも熱安定性は優れるものの耐衝撃スチレン系樹脂のゴム粒子の様に粒子内にスチレン系樹脂の分散粒子を含まないためゴム効率が低く、耐衝撃性を改良するためには多量のゴム成分を添加する必要がある。しかも、水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体とポリフェニレンエーテルとの親和性が必ず

2

しも充分でないため、しばしば成形品に剥離が生じていた。加えて、ポリブタジエンブロック中の1,4-ブタジエン成分の水添率が高くなるほど、ゴム成分のガラス転移温度上昇するため、かかる技術では十分な低温衝撃性を得ることはできない。これとは別に、耐衝撃性スチレン樹脂の剛性を保ちつつ衝撃強度を改良する技術として、部分水添された共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン樹脂を用いる技術が特開昭64-90208号公報に開示されており、従来の耐衝撃性スチレン樹脂に比べ衝撃強度が改良される事がしめされている。しかし、ポリフェニレンエーテル系樹脂は耐熱性が高い事が特徴であり、該公報開示の技術の1,2-ビニルの残基が多い領域では、高温で成形加工したり、熱暴露した場合物性低下が大きくなるという問題点がある。さらに水添率の高い領域では低温衝撃強度が得られない等の問題点があり、ポリフェニレンエーテル樹脂の物性改良のために求められている耐衝撃性スチレン樹脂の十分満足のいく技術範囲を示すものにはなり得ていない。この熱安定性と低温衝撃性を改良する技術として、部分水添された共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン樹脂の水添率と1,2-ビニル残基、1,4-ビニル結合量を規定する技術が特開平3-143953号公報に開示され、非常にバランスのとれた樹脂組成物となっている。しかし、従来の耐衝撃性スチレン樹脂の中で1,2-ビニル結合が5重量%以下でシス-1,4結合量が90重量%以上である共役ジエン系ゴムを含有して成る耐衝撃性スチレン樹脂を用いた場合と比較して、低温時の耐衝撃性に於いて劣っている。この原因は共役ジエン系ゴムのガラス転移温度が水添により上昇しゴムの性質を失うためと推定される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題はポリフェニレンエーテル系樹脂に成形加工性及び耐衝撃性を付与するに当たって、熱安定性と低温時の耐衝撃性のバランスの優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂を共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂によって補強する場合において、熱安定性に優れる部分水添ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂と低温衝撃性の優れる1,2-ビニル結合が5重量%以下でシス-1,4結合量が90重量%以上である共役ジエン系ゴムを含有して成る耐衝撃性スチレン系樹脂を特定の割合で併用することで熱安定性と低温時の耐衝撃性のバランスの優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が得られる事を見だし、この知見に基づき本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、(a) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～90重量部、(b) 耐衝撃性

3

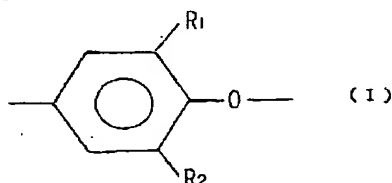
スチレン系樹脂であって、下記 (b-1) / (b-2) の割合が、0.2~5.0重量比である樹脂 90~100重量部、(b-1)は、1,2-ビニル結合が5重量%以下でシス-1,4結合量が90重量%以上である共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂、(b-2)は、共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち5~70重量%が水添され、かつ、水添後の1,2-ビニル結合が3重量%以下、1,4結合量が30重量%以上である部分水添共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂、さらに必要により、(c)ブ

ロック共重合体 0~20重量部、よりなる樹脂組成物に関するものである。

【0007】以下本発明を詳述する。本発明の組成物の (a) 成分に用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、一般式 (I) および (II)、

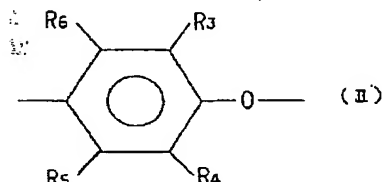
【0008】

【化1】



【0009】

【化2】



【0010】(式中、R1, R2, R3, R4, R5, R6は炭素1~4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、R5, R6は同時に水素ではない。)を繰り返し単位とし、構成単位が上記一般式 (I) 及び (II) からなる単独重合体、あるいは共重合体を使用できる。ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-

4

フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

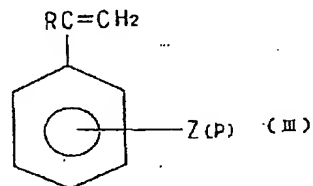
【0011】ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはオークレゾールとの共重合体あるいは2,3,6-トリメチルフェノール及びオークレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

【0012】本発明において、ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量は10~90重量部の範囲が好ましい。含有量が10重量部を下回る場合には、ポリフェニレンエーテル系樹脂による改良効果が十分発揮されないため好ましくなく、90重量%を超える場合、成形加工性あるいは耐衝撃性を改良するに十分な量の耐衝撃性スチレン樹脂を添加することができなくなるため好ましくない。

【0013】本発明に用いるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物及びゴム質重合体を挙げるができる。スチレン系化合物とは、一般式 (III)

【0014】

【化3】



【0015】(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0~5の整数である)で表される化合物を意味する。これらの具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メタクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等、不飽和ニトリル化合物類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物と共に使用される。また、ゴム質重合体としてはポリブタジエン(ローシスポリブタジエン及びハイシスポリブタジエン)スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、天然ゴム等を用いるのが一般的である。本発明において、耐衝撃性スチレン系樹脂の含有量は90~100重量部の範囲

5

より選ばれることが好ましい。含有量が90重量部を超える場合にはポリフェニレンエーテル系樹脂を必要量添加できず、10重量部未満の場合にはゴム成分を十分に含有させることが出来ないため、耐衝撃性及び耐環境亀裂性を十分に改良できず好ましくない。本発明の耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法は限定されるものではなく、当業者に良く知られている塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれを用いても良い。

【0016】本発明の耐衝撃性スチレン樹脂(b-1)成分に用いられる、1,2-ビニル結合が5重量%以下でシス-1,4結合量が90重量%以上である共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂に用いられるゴムは既知の方法例えば、次の不均質系触媒で、無機支持体に吸着したクロム化合物、又は有機金属化合物(例えばトリアルキルアルミニウム)と遷移金属化合物(例えばハロゲンニド、特に塩化チタン、ヨウ化チタンまたはリチウムハロゲンニド)との反応生成物を含む触媒を用い、不活性化水素溶液中でブタジエンを立体的規則性重合によって製造される。

【0017】本発明の耐衝撃性スチレン樹脂(b-2)成分に用いられる、共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち5~70重量%が水添され、かつ、水添後の1,2-ビニル結合が3重量%以下、1,4結合量が30重量%以上である部分水添共役ジエン系ゴムを含有して成る、耐衝撃性スチレン系樹脂に用いられる部分水添共役ジエン系ゴムは公知の方法で得られる共役ジエン系ゴムを部分的に水添させる事により得られる。公知の方法で得られる共役ジエン系ゴムとは、通常、耐衝撃性スチレン系樹脂の製造に用いられる全てのゴムが含まれる。例えば、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、天然ゴム等であり、中でも最も好ましいのはポリブタジエンである。共役ジエン系ゴムの全二重結合中に占める1,2-ビニル結合の好ましい量は全二重結合の水添率によって異なるため特に限定されるものではないが、一般的には5重量%以上であることが望ましい。熱安定性を向上させるため水添率を上げた場合、ゴム弾性が失われるが、1,2-ビニル結合の多いもの程ゴム弾性の低下の度合いが小さくなるためである。本発明において、部分水添共役ジエン系ゴムは全二重結合のうち、5~70重量%が水添され、しかも1,2-ビニル結合量が3重量%以下、好ましくは2重量%以下であることが望ましく、1,4結合の量は30重量%以上であることが望ましい。全二重結合の水添率が5重量%を下回る場合には、部分水添の効果が十分に発揮されない。例えば、水添前の1,2-ビニル量が8重量%の共役ジエン系ゴムを5重量%水添しても1,2-ビニル量を3重量%以下にはできないし、全二重結合量の5重量%水添しても、耐衝撃性及び耐環境亀裂性は殆ど改良できない。水添率が70重量%を上回る場合、耐衝撃性、なかでも低温衝

6

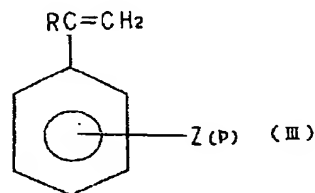
撃性が充分に得られなくなるため好ましくない。部分水添共役ジエン系ゴム中に含まれる1,2-ビニル結合量が3重量%を上回る場合にはゴム成分が酸化され、更にスチレン系樹脂の主鎖分裂を誘発し易くなるため熱安定性を十分に改良し得ず好ましくない。更に、1,4-結合量が30重量%を下回る場合には耐衝撃性の改良効果が乏しくなるため好ましくない。部分水添共役ジエン系ゴムは上述の共役ジエン系ゴムを部分的に水添する事によって得られる。水添方法は、従来公知のいかなる方法を用いても良く、例えば、F. L. Ramp. et al, J. Amer. Chem., 83, 4672 (1961)記載のトリスブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Hung Yu Chen, J. Polym. Sci. Polym. Letter Ed., 15, 271 (1977)記載のトルエンスルフォニルヒドラジドを用いて水素添加する方法、あるいは特公昭42-8704号公報に記載の有機コバルト-有機アルミニウム系触媒あるいは有機ニッケル-有機アルミニウム系触媒を用いて水素添加する方法を挙げることが出来る。本発明の実施において特に好ましい水素添加の方法は、1,2-ビニル結合を1,4-結合に先だって選択的に水添出来る触媒を使用する特開昭52-41890号公報に示される方法、あるいは低温、低圧の温和な条件下で水素添加が可能な触媒を用いる特開昭59-133203号公報、特開昭60-220147号公報に示される方法である。

【0018】本発明における耐衝撃性スチレン樹脂(b-1)/(b-2)の割合は0.2~5.0重量比が好ましく、0.2未満では低温時の耐衝撃性が不充分で5.0を超えると熱安定性が不十分である。特に好ましい範囲は0.2~4.5である。本発明の(c)成分であるブロック共重合体とは、少なくとも1個のスチレン系ポリマーブロックと少なくとも1個のオレフィン系エラストマーブロックとより成るブロック共重合体である。

【0019】本発明に言うスチレン系ポリマーブロックとは具体的には一般式(111)、

【0020】

【化4】



【0021】(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0~5の整数であ

7

る)で表される化合物から誘導されるポリマーまたは共重合体ブロックである。本発明に言うオレフィン系エラストマーブロックとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のモノオレフィンあるいはブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン、ノルボルネン誘導体等の非共役ジオレフィンのうちから選ばれた1種以上のオレフィン化合物が重合あるいは共重合した形態を有する重合体ブロックであり、しかも該ブロックの不飽和度は20%以下である。したがって、オレフィン系エラストマーブロックの構成モノマーとして上記のジオレフィン類を用いた場合には、該ブロック部分の不飽和度が20%を超えない程度まで水添等により不飽和度を減らす処置が施されていなければならない。又、オレフィン系エラストマーブロックにはスチレン系化合物がランダムに共重合されてもよい。

【0022】本発明の組成物には他の添加剤、例えば、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。安定剤としては、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、含イオウ酸化防止剤、アルカノールアミン類、酸アミド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化物、金属酸化物類の中から単独で又は組み合わせで使用することができる。

【0023】本発明を構成する各成分を混合する方法はいかなる方法でもよいが、たとえば、押出機、加熱ロール、パンパリーミキサー、ニーダー等を使用することが出来る。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。以下、%及び部は各々重量%及び重量部を表す。なお、以下の実施例及び比較例において用いた耐衝撃性スチレン樹脂は次に述べる製造方法によって調整したものである。また、実施例及び比較例で用いた耐衝撃性スチレン系樹脂とこれを調整するに用いた共役ジエン系ゴム及び部分水添ゴムは表1に示す通りのものである。

【0025】

【製造例1】

部分水添共役ジエンゴムの製造：実施例で用いる部分水添共役ジエン系ゴムは、代表的には、次に述べる方法で製造した。内容積10リットルの攪拌機、ジャケット付きオートクレーブを反応機として用いて、ブタジエン/n-ヘキサン混合液(ブタジエン濃度20%)を20l/hrで、n-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液(濃度5%)を70ml/hrで導入し、重合温度110℃でブタジエンの連続重合を実施した。得られた活性重合体をメタノールで失活、別の内容積10リットルの攪拌機、ジャケット付きの反応機に重合体溶液8リットルを

8

移し、温度60℃にて、水添触媒としてジ-*p*-トリルビス(1-シクロペンタジエニル)チタニウム/シクロヘキサン溶液(濃度1.2mmol/l)250mlと、n-ブチルリチウム溶液(濃度6mmol/l)50mlとを0℃、2.0kg/cm²の水素圧下で混合したものを添加、水素分圧3.0kg/cm²にて60分間反応させた。得られた部分水添重合体溶液は酸化防止剤として、2,6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエンを重合体当たり0.5部添加して溶剤を除去した。メタノール失活後にサンプリングして得た部分水添前のポリブタジエン及び部分水添ポリブタジエンの分析値は表1に示す通りであった。

【0026】

【製造例2】

耐衝撃性スチレン樹脂の製造：実施例で用いる耐衝撃性スチレン系樹脂は塊状重合法によって製造した。代表例を次に述べる。表1の部分水添ポリブタジエン10部をスチレン90部とエチルベンゼン8部に溶解し、更にスチレンに対して0.05部のベンゾイルパーオキサイドと0.10部のα-メチルスチレン2量体を添加し、80℃で4時間、110℃で4時間、150℃で4時間攪拌下に重合を行った。更に230℃前後30分間加熱処理を行い、その後、未反応スチレン及びエチルベンゼンの真空除去を行い、耐衝撃性スチレン系樹脂を得た。得られた耐衝撃性スチレン系樹脂中の部分水添ポリブタジエンの含有量は11%であり、ポリスチレンの分散粒子を含んだ状態での部分水添ポリブタジエンの平均粒子径は2.7μmであった。以下、同様に製造した耐衝撃性スチレン系樹脂を表2に示す。

【0027】次に樹脂組成物の物性評価方法について説明する。

(1)試験片の調整

射出成形機 東芝機械(株)社製, IS80EPN, シリンダー温度290℃, 成形サイクル1分 で試験片を作成した。

(2)IZOD衝撃強さ

・ASTM D256, ノッチ:有り
・温度:23℃及び-30℃

(3)DART衝撃強さ

グラフィックインパクトテスター〔東洋精機(株)社製〕を用い、全吸収エネルギーを測定した。

【0028】・温度:23℃及び-30℃

(4)成形安定性

射出成形温度290℃で成形した成形品のIZOD衝撃強さに対する320℃で10分間シリンダー内で滞留させた後、成形した成形品のIZOD衝撃強さの保持率から判定した。

【0029】(5)耐熱暴露性

110℃の温度にて500時間エージングした後のIZOD衝撃強さの保持率、溶融指数の増加率から判定し

た。

【0030】

【実施例1】極限粘度0.50（クロロホルム中、30℃にて測定）のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル（以下PPEと略称する）45部、表2のNO.3の耐衝撃性ポリスチレン（以下HIPSと略称する）10部、表2のNO.1のHIPS45部、および安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート0.3部、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）

【0031】

【実施例2】実施例1における表2のNO.3のHIPSを27.5部、NO.1のHIPSを27.5部に変更する以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0032】

【実施例3】実施例1における表2のNO.3のHIPSを35部、NO.1のHIPSを20部に変更する以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0033】

【実施例4】実施例1における表2のNO.3のHIPSを45部、NO.1のHIPSを10部に変更する以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0034】

【比較例1】実施例1における表2のNO.3のHIPSを5部、NO.1のHIPSを50部に変更する以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0035】

【比較例2】実施例1における表2のNO.3のHIPSを47部、NO.1のHIPSを8部に変更する以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表3に示す。

【0036】

【比較例3】実施例1における表2のNO.3のHIPSを55部、NO.1のHIPSを無添加にする以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表4に示す。

【0037】

【比較例4】実施例1における表2のNO.3のHIPSを無添加にし、NO.1のHIPSを55部添加する以外は実施例1を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表4に示す。

【0038】

【実施例5】実施例1における表2のNO.1のHIPSをNO.2のHIPSに変更する以外は実施例1と同様に実施して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表4に示す。

【0039】

【実施例6】実施例2における表2のNO.1のHIPSをNO.2のHIPSに変更する以外は実施例2と同様に実施して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表4に示す。

【0040】

【実施例7】実施例4における表2のNO.1のHIPSをNO.2のHIPSに変更する以外は実施例4と同様に実施して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表4に示す。

【0041】

【比較例5】実施例5における表2のNO.3のHIPSを無添加にし、NO.2のHIPSを55部添加する以外は実施例5を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表4に示す。

【0042】

【実施例8】実施例3における表2のNO.1のHIPSをNO.4のHIPSに変更する以外は実施例3と同様に実施して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表5に示す。

【0043】

【実施例9】実施例1における表2のNO.1のHIPSをNO.4のHIPSに変更する以外は実施例1と同様に実施して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表5に示す。

【0044】

【実施例10】実施例3における表2のNO.1のHIPSをNO.5のHIPSに変更する以外は実施例3と同様に実施して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表5に示す。

【0045】

【実施例11】実施例1における表2のNO.1のHIPSをNO.5のHIPSに変更する以外は実施例1と同様に実施して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表5に示す。

【0046】

【比較例6】実施例8における表2のNO.3のHIPSを無添加にし、NO.4のHIPSを55部添加する以外は実施例8を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表5に示す。

【0047】

【比較例7】実施例10における表2のNO.3のHIPSを無添加にし、NO.5のHIPSを55部添加する以外は実施例10を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表5に示す。

【0048】

【実施例12】極限粘度0.50（クロロホルム中、30℃にて測定）のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル（以下PPEと略称する）45部、表2のNO.3の耐衝撃性ポリスチレン（以下HIPSと略称する）10部、表2のNO.1のHIPS40部、ブロック共重合体としてクレイトンG1650〔シェルケミカルコーポレーション製〕5部および安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート0.1部、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト0.2部をPCM-300軸押出機〔池貝鉄工（株）社製〕を用い不活性ガス雰囲気下で、270℃の温度で熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表6に示す。

【0049】

【実施例13】実施例12における表2のNO.3のHIPSを20部、NO.1のHIPSを20部に変更する以外は実施例12を繰返して樹脂組成物を得た。該樹

* 樹脂組成物の物性試験結果を表6に示す。

【0050】

【実施例14】実施例12における表2のNO.3のHIPSを40部、NO.1のHIPSを10部に変更する以外は実施例12を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表6に示す。

【0051】

【比較例8】実施例12における表2のNO.3のHIPSを50部、NO.1のHIPSを無添加にする以外は実施例12を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表6に示す。

【0052】

【比較例9】実施例12における表2のNO.3のHIPSを無添加にし、NO.1のHIPSを50部添加する以外は実施例12を繰返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表6に示す。

【0053】

【表1】

ポリマー 樹脂	5%SV ¹ (25℃cps)	水添率 ² (%)	ミクロ構造(%) ³			
			1,2-ビニル 結合	1,4- 結合	水添1,2-ビニル 結合	水添1,4- 結合
未水添	65	0	13	85	-	-
部分水添	70	30	1	69	14	16

【0054】

【表2】

耐衝撃スチレン樹脂		NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5
共役ジエン系ゴム種		ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン
未水添 ゴム	5%SV	65	65	65	60	120
	1,2-ビニル(%)	13	3	3	8	15
	1,4-シス(%)	34	94	94	36	40
	構造トランス(%)	53	3	3	56	45
部分水 添ゴム	5%SV	70	72	66	65	119
	水添率(%)	30	20	0	15	40
	1,2-ビニル(%)	1	1	3	1	1
	1,4-構造(%)	69	79	97	84	69
耐衝撃 性スチレン 樹脂	スチレン化合物	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン
	ゴム量(%)	11	11	11	11	12
	平均粒径(μm)	2.7	2.8	2.7	2.6	1.8

【0055】

* * 【表3】

		比較例 - 1	実施例 - 1	実施例 - 2	実施例 - 3	実施例 - 4	比較例 - 2
樹脂組成	PPE樹脂(a)	45	45	45	45	45	45
	耐衝撃性スレン樹脂(b-1)	5*a	10*a	27.5*a	35*a	45*a	47*a
	耐衝撃性スレン樹脂(b-2)	50*c	45*c	27.5*c	20*c	10*c	8*c
	(b-1)/(b-2)	0.10	0.22	1.0	1.75	4.5	5.88
物性	HDT ℃	120	120	120	120	120	120
	1200 23℃ I _g .cm/cm	20	20	21	20	18	16
	-30℃ I _g .cm/cm	10	11	11	11	10	9
	DART 23℃ J	44	43	44	44	43	43
	-30℃ J	15	20	23	24	25	25
	成形安定性 %	80	80	75	70	70	55
	耐熱暴発性						
	%						
	KFR	20	20	25	25	30	35
	1200	85	85	80	75	75	60

註 *a; 耐衝撃スレン樹脂 NO. 1

*c; 耐衝撃スレン樹脂 NO. 3

【0056】

【表4】

		比較例 - 3	比較例 - 4	実施例 - 5	実施例 - 6	実施例 - 7	比較例 - 5
樹脂組成	PPE樹脂 (a)	45	45	45	45	45	45
	耐衝撃性スチレン樹脂 (b-1)	55*c		10*c	27.5*c	45*c	
	耐衝撃性スチレン樹脂 (b-2)		55*a	45*b	27.5*b	10*b	55*b
	(b-1)/(b-2)	-	-	0.22	1.0	4.5	-
物性	HDT ℃	120	120	120	120	120	120
	120D 23℃ kg.cm/cm	18	20	20	20	18	18
	-30℃ kg.cm/cm	9	10	10	10	10	10
	DART 23℃ J	44	44	44	44	43	43
	-30℃ J	25	15	20	23	25	14
	成形安定性 %	50	80	80	75	70	80
	耐熱暴露性 MFR	40	20	20	25	30	20
	% 120D	55	85	85	80	70	90

注 *a; 耐衝撃性スチレン樹脂 NO. 1

*b; 耐衝撃性スチレン樹脂 NO. 2

*c; 耐衝撃性スチレン樹脂 NO. 3

【0057】

【表5】

		実施例 - 8	実施例 - 9	実施例 - 10	実施例 - 11	比較例 - 6	比較例 - 7
樹脂組成	PPE樹脂(a)	45	45	45	45	45	45
	耐衝撃性スチレン樹脂(b-1)	35×c	10×c	35×c	10×c	-	-
	耐衝撃性スチレン樹脂(b-2)	20×d	45×d	20×e	45×e	55×d	55×e
	(b-1)/(b-2)	1.75	0.22	1.75	0.22	-	-
物性	HDT ℃	120	120	120	120	120	120
	120D 23℃ kg/cm/cm	20	19	22	22	19	22
	-30℃ kg/cm/cm	10	10	13	13	10	13
	DART 23℃ J	44	44	44	43	44	44
	-30℃ J	24	21	22	20	12	12
	成形安定性 %	70	80	75	80	80	80
	耐熱暴露性 %	WFR	25	20	25	20	20
		120D	75	90	80	85	90

注 ×c; 耐衝撃スチレン樹脂 NO. 3

 ×d; 耐衝撃スチレン樹脂 NO. 4

 ×e; 耐衝撃スチレン樹脂 NO. 5

[0058]

[表6]

		実施例 - 12	実施例 - 13	実施例 - 14	比較例 - 8	比較例 - 9	
樹脂	PPE樹脂(a)	45	45	45	45	45	
	耐衝撃性スチレン樹脂(b-1)	10*c	20*c	40*c	50*c	-	
	耐衝撃性スチレン樹脂(b-2)	40*a	20*a	10*a	-	50*a	
	7'ロック共重合体(C)	5*f	5*f	5*f	5*f	5*f	
	(b-1)/(b-2)	0.25	1.0	4.0			
物性	HDT	℃	120	120	120	120	
	IZOD	23℃ Kg.cm/cm	27	25	23	28	22
		-30℃ Kg.cm/cm	14	13	11	14	11
	DART	23℃ J	45	45	46	45	46
		-30℃ J	20	22	26	26	15
	成形安定性	%	80	75	70	45	85
	耐熱暴露性	KFR	20	25	30	40	20
	%	IZOD	85	80	70	50	90

註 *a; 耐衝撃スチレン樹脂 NO. 1

*c; 耐衝撃スチレン樹脂 NO. 3

*f; クレイトン G1650 (シェル(株))

【0059】

【発明の効果】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂 30
組成物は熱安定性と低温時の耐衝撃性のバランスの優れ
る有用な成形材料である。本発明の該組成物の成形品

は、自動車外装部品、給排水設備及び船舶外装部品等に
好適で有り、且つ熱安定性の良さを生かしてリサイクル
使用を容易ならしめる成形材料である。